

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-240590
 (43) Date of publication of application : 25.10.1991

(51) Int.CI. B41M 5/26
 G11B 7/24

(21) Application number : 02-037466 (71) Applicant : RICOH CO LTD
 (22) Date of filing : 20.02.1990 (72) Inventor : WASAKI HIROKO
 HARIGAI MASATO
 KAGEYAMA YOSHIYUKI
 IDE YUKIO

(54) DATA RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance recording/erasure sensitivity by using an alloy of a specific chalcopyrite compound and a specific element as the main component of the recording layer provided on a substrate and setting the presence state of the alloy in the recording layer to a mixed phase of a specific chalcopyrite compound phase and a specific element phase.

CONSTITUTION: The main component of the recording layer provided on a substrate is composed of an alloy represented by general formula and the presence state of the alloy in the recording layer is composed of a mixed phase of an XYZ2 phase and an M phase. XYZ2 is a chalcopyrite compound represented by I_b-II_b-VI_b2 or II_b-IV_b-V_b2 of the Periodic Table and M is Sb and/or Bi when XYZ2 is II_b-IV_b-V_b2 and one element selected from S, Se and Te when XYZ2 is II_b-IV_b-V_b2 and a is 0.30 a 0.92. By this method, heating temp. required at the time of recording/erasure becomes low and, since this material has high absorptivity, the heating temp.

rising efficiency of the recording layer at the time of the absorption of laser beam is also high and necessary laser power can be lowered. Therefore, recording/erasure sensitivity can be enhanced to a large extent.

一般式

(Ag_{1-x}Te₂)_{1-x} M_x

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-240590

⑫ Int. Cl. 5

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月25日

A

7215-5D

8910-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑮ 特願 平2-37466

⑯ 出願 平2(1990)2月20日

⑰ 発明者 岩崎 博子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 発明者 針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 発明者 影山 喜之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 発明者 井手 由紀雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑰ 代理人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明細書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に設けられた記録層の主成分が下記一般式で表され、かつ記録層中の存在状態が $X Y Z_2$ 相と M 相との混相であることを特徴とする情報記録媒体。

一般式

 $(A g i n T e_2)_{x-y} M$

$X Y Z_2$ は周期律表の I b - III b - VI b₂ あるいは II b - IV b - V b₂ で表されるカルコバイライト型化合物、

M は $X Y Z_2$ が I b - III b - VI b₂ のときには S_b 及び / 又は B_i であり、 $X Y Z_2$ が II b - IV b - V b₂ のときには S_e 、 S_e 、 T_e の中にから選ばれる 1 種以上の元素。

 $0.30 \leq x \leq 0.92$

(2) $X Y Z_2$ が $A g i n T e_2$ であり、 M が S_b 又は B_i であることを特徴とする請求項(1)記載

の情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔商業上の利用分野〕

本発明は情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、且つ書き換えが可能である情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

〔従来の技術〕

電磁波特にレーザービームの照射による情報の記録・再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質相間或いは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体が良く知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、USP 3,530,441 に開示されているように Ge-T_e 、

Ge - Te - Sb - S, Ge - Te - S, Ge - Se - S, Ge - Se - Sb, Ge - As - Se, In - Te, Se - Te, Se - As 等所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。又、安定性、高速結晶化等の向上を目的に Ge - Te 系に Au (特開昭 61-219692)、Sn 及び Au (特開昭 61-270190)、Pd (特開昭 62-19490) 等を添加した材料の提案や、記録 / 消去の繰返し性能向上を目的に、Ge - Te - Se - Sb の組成比を特定した材料 (特開昭 62-73438) の提案等もなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型替換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足し得るものとはいえない。

又、特開昭 63-251290 では結晶状態が実質的に 3 元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単相とは三元以上の化学量論組成をもった化合物 (例えば $In_3 SbTe_2$) を記録層中に 90 原子 % 以上含むも

- 3 -

されておらず (本発明者の検討結果では消し残りを生じた)、記録感度も不充分である。

同様に特開昭 60-177446 では記録層に $(In_{1-x} Sb_x)_{1-y} M_y$ ($0.55 \leq x \leq 0.80$, $0 \leq y \leq 0.20$) なる合金を、又、特開昭 63-228433 では記録層に $GeTe - Sb_2 Te_3 - Sb$ (過剰) なる合金を各々用いているが、感度、消去比等の特性を満足するものではない。

特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

中でもレーザー照射時間が 100nsec 以下という条件下で媒体面でのレーザー書き込みパワーについては、現在までの報告例のいずれもが、150W 程度以上のパワーを必要としており、転送速度向上のため大きな障壁となっている。又、記録・消去のくり返し時に発生する熱により、記録層、耐熱保護層等が損傷を受け、特性劣化をきたすため、くり返し性能向上に対しても大

きな障害となっている。

このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能となるとしている。

しかしながら、記録、消去に要するレーザーパワーは未だ充分ではない。消去比も低い (消し残りが大きい) 等の欠点を有している。

更に特開平 1-277338 においては $(Sb_x Te_{1-x})_{1-y} M_y$ (ここで $0.45 \leq x \leq 0.7$, $y \leq 0.2$ 、M は Ag, Al, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Pb, Pt, Se, Si, Sn 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上) で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。

この系の基本は $Sb_2 Te_3$ であり、Sb 過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、M の添加により高速消去を促進させていく。又、DC 光による消去率も大きいとしている。

しかしながらオーバーライト時の消去率は示

- 4 -

きな障害となっている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術に比較して下記の点を改良した情報記録媒体を提供しようとするものである。

- (1) レーザー書き込み (記録) 感度の向上、
- (2) 消去感度の向上、
- (3) 記録 - 消去のくり返し性能向上、
- (4) 消去比の向上

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するためには、記録層材料として、下記一般式で表わされる物質を主成分とすることにより、極めて大きな改善が可能であることを見出した。

すなわち本発明の構成は、

- (1) 基板上に設けられた記録層の主成分が下記一般式で表され、かつ記録層中の存在状態が $X Y Z_2$ 相と M 相との混相であることを特徴とする情報記録媒体。

一般式

- 6 -

(AgInTe₂) ... M.

X Y Z₂ は周期律表の I b - III b - VI b₂ あるいは II b - IV b - V b₂ で表されるカルコバイライト型化合物、

M は X Y Z₂ が I b - III b - VI b₂ のときに S_b 及び / 又は B_i であり、 X Y Z₂ が II b - IV b - V b₂ のときには S、 Se、 Te の中から選ばれる 1 種以上の元素。

0.30 ≤ a ≤ 0.92

である。

(2) X Y Z₂ が AgInTe₂ であり、 M が S_e 又は B_i であることを特徴とする上記(1) 項記載の情報記録媒体。

a が 0.3 未満或いは 0.92 を超えると感度、 消去比、 コントラストの向上に効果がなくなる。

又、 記録層中には他の不純物等を微量 (1 % 以下) 含んでいてもよい。

X Y Z₂ の具体例としては、

I b - III b - VI b₂ : AgInTe₂、 AgInSe₂、 AgGaSe₂、 AgInS₂、 CuInTe₂、 CuInSe₂

- 7 -

安定化させる。)

(2) AgInTe₂ の Chalcopyrite 型構造及び / 又は Zincblende 型構造の散結晶 - 粗大結晶間転移 (M は転移を容易かつ安定化させる)

(3) AgInTe₂ の非品質及び / 又は Chalcopyrite 型構造及び / 又は Zincblende 型構造中の M の結晶 - 結晶間及び / 又は結晶 - 非晶間、 及び / 又は微結晶 - 粗大結晶間転移。

(4) (1)、 (2)、 (3) の複合化された転移。

現在得られている情報だけでは相転移の機構を明確に特定することはできないが、 いずれにせよ AgInTe₂ 及び S_b が単独で存在する場合に比べ以下の点が特に優れていることが判明した。

(1) 光吸収率が大きくなり、 記録・消去感度が向上する。

(2) 転移前後の光学的コントラストが大きくなり C / N が向上する。

(3) オーバーライト時の消去比が飛躍的に向上する。

特に消去特性については、 肘くべきことに、

- 9 -

II b - IV b - V b₂ : ZnSnSb₂、 ZnSnAs₂、 ZnSnP₂、 ZnGeAs₂、 CdSnP₂、 CdSnAs₂ 等が挙げられる。

X Y Z₂ は化学量論組成が望ましいが、 各々若干の組成ずれがあっても構わない。

具体的には、

X、 Y、 Z、 とした場合

0.2 ≤ o ≤ 0.3

0.2 ≤ p ≤ 0.3

0.4 ≤ q ≤ 0.6

o + p + q = 1.0

【作 用】

本発明の記録層にレーザービームを照射すると、 照射条件により、 以下の様な相転移を生じるものと考えられる。

わかり易くするために X Y Z₂ として AgInTe₂ をとり、 M として S_b を例にとり説明する。

(1) AgInTe₂ Chalcopyrite 型構造と Zincblende 型構造間の結晶相転移 (M は転移を容易かつ

- 8 -

DC 光による単純消去時のみならず、 1 ビームのオーバーライトモードにおいてもほぼ完全な消去が可能であった。

これは現在までに公知となっているいかなる材料にも全く見られない性能である。

本発明の前記情報記録媒体は、 必要に応じて耐熱保護層、 表面保護層、 反射層、 放熱層、 接着層等の補助層を設けてもよい。 本発明で用いられる基板は通常、 ガラス、 セラミックスあるいは樹脂であり、 樹脂基板が成形性、 コスト等の点で好適である。 樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、 アクリル樹脂、 エポキシ樹脂、 ポリスチレン樹脂、 アクリロニトリル - スチレン共重合体樹脂、 ポリエチレン樹脂、 ポリプロピレン樹脂、 シリコン系樹脂、 フッ素系樹脂、 A B S 樹脂、 ウレタン樹脂等が挙げられるが、 加工性、 光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、 アクリル系樹脂が好ましい。 又、 基板の形状としてはディスク状、 カード状あるいはシート状であっても良い。

- 10 -

耐熱性保護層の材料としては、 SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN 等の窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_3 等の硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC 等の炭化物やダイヤモンド状カーボン或いはそれらの混合物が挙げられる。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成膜法、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

耐熱性保護層の膜厚としては、200～5000Å、好適には500～3000Åとするのが良い。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åより厚くなると、感度低下を来たしたり、界面剥離を生じ易くなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

— 11 —

記録層の膜厚としては、200～10,000Å、好適には500～3000Å、最適には700～2000Åである。

記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーのビームが最適である。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

実施例 1

ピッチ $1.6\mu\text{m}$ 深さ 700Åの溝付、厚さ 1.2mm、86mm² ポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。

各層に用いた材料と膜厚を下記表-1に示す。光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー

— 13 —

相変化材料は単層のみならず、多層膜あるいは超微粒子状の請求項(I)記載の相変化物質を耐熱性マトリックス中に分散せしめたようなものであっても良い。

後者のような記録層の作製法としては、前記気相成膜以外にソルーゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。

気相成膜法の中では、膜の特性、成膜の容易さ等の点で高周波(rf)スパッタ法が好適な方法である。

rf スパッタ法の代表的な記録層作製条件としては、

- ・ターゲット $\cdots \text{XYZ}_2 + \text{M}$ (例えば $\text{AgInTe}_2 + \text{Sb}$)
- ・スパッタ(反応)時圧力 $\cdots 0.5 \sim 20\text{Pa}$
- ・rfパワー $\cdots 20\text{W} \sim 1\text{kW}$
- ・スパッタガス $\cdots \text{Ar} + (\text{O}_2 : \text{膜中酸素量制御時})$
- ・スパック時間 $\cdots 10\text{秒} \sim 20\text{分}$

等が挙げられるが、製法及び条件については何ら限定されるものではない。

— 12 —

光をNA 0.5のレンズを通して媒体面で $1\mu\text{m}$ のスポット径に絞りこみ基板側から照射することにより行った。

成膜後の記録層は非晶質であったが、測定に際し、最初に媒体面で $4 \sim 10\text{mW}$ のDC光でディスク全面を充分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。

ディスクの線速度は 7m/s とした。

記録の書き込み条件は、線速度 7m/s 、周波数 3.7MHz 一定とし、レーザーパワー(P_w)を $7 \sim 140\text{W}$ まで変化させた。

読みとりパワー(P_r)は 1.0mW とした。C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー(P_w)と最適消去パワー(P_e)、並びに得られたC/N値及び消去比を表-1に示す。

更にC/N値 45dB 以上で、かつ消去比 35dB 以上となったディスクについては2つの書き込み周波数($f_1 = 3.7\text{MHz}$ 、 $f_2 = 4.5\text{MHz}$)で、交互にオーバーライトテストを実施した。

— 14 —

オーバーライト時の書き込みパワー (P_w) 及び消去パワー (P_x) はディスクによって最適な値を選択した。

稼働速度、 P_w 等、他の条件は書き込みテスト時と同様とした。

オーバーライト性能の結果を下記表-2に示す。

表-1、2より本発明による相変化型光記録媒体が優れた性能を有すること、特に記録感度の点で高感度化が達成されていることが確認される。

表-1 記録成及び書き込み性能(印純消去時)

記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	P_w (mW)	P_x (mW)	C/N		感度 (-dB)
				C/N(dB)	消去比(-dB)	
A (AgInTe ₂) α Sb ₂		13	11	43	25	
B (AgInTe ₂) α Sb ₂	- Tl(試験結果)	12	10	45	38	
C (AgInTe ₂) α Sb ₂	Si ₃ N ₄ (2000)	11	9	49	44	
D (AgInTe ₂) α Sb ₂	- 上記結果	10	8	51	48	
E (AgInTe ₂) α Sb ₂	Si ₃ N ₄ (1000)	9	7	52	50	
F (AgInTe ₂) α Sb ₂	- Tl(試験AI(500))	9	7	53	50	
C ₁ (AgInTe ₂) α Sb ₂	Si ₃ N ₄ (1000)	9	7	45	10	

* AとCは比較例

- 15 -

表-4 オーバーライト性能

記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	初期		10 ⁵ 回くり返し後	
		P_w (mW)	P_x (mW)	C/N(dB)	消去比(-dB)
C 9/8		47	37	45	30
D 8/6		48	42	46	38
E 8/6		48	44	47	40

実施例 3

実施例2と同様に、実施例1の層構成を替えた外は実施例1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表-5に示す。

又、実施例1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表-6に示す。

表-5 記録成及び書き込み性能(印純消去時)

記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	P_w (mW)	P_x (mW)	C/N		感度 (-dB)
				C/N(dB)	消去比(-dB)	
A ₁ (ZnSnSb ₂) α Tc ₂		13	10	41	22	
B (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	- Tl(試験結果)	13	9	45	36	
C (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	Si ₃ N ₄ (2000)	12	9	43	40	
D (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	- 上記結果	11	8	50	43	
E (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	Si ₃ N ₄ (1000)	10	7	52	47	
F (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	- Tl(試験AI(500))	9	7	52	45	
C ₁ (ZnSnSb ₂) α Tc ₂	Si ₃ N ₄ (1000)	9	7	48	26	

* AとCは比較例

- 17 -

表-2 オーバーライト性能

P _w / P _x (mW)	初期		10 ⁵ 回くり返し後	
	C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
B 12/9	42	33	39	26
C 11/8	45	42	42	35
D 10/7	48	46	46	40
E 9/6	50	48	48	44
F 9/5	51	48	47	41

実施例 2

層構成を替えた外は実施例1と同じ条件で書き込み性能を試験した。その結果を下記表-3に示す。

又、実施例1と同じ条件でオーバーライト性能を試験した。その結果を下記表-4に示す。

表-3 層構成及び書き込み性能(印純消去時)

記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	P_w (mW)	P_x (mW)	C/N		感度 (-dB)
				C/N(dB)	消去比(-dB)	
A ₂ (AgInTe ₂) α Bi ₂		12	10	43	20	
B (AgInTe ₂) α Bi ₂	- Tl(試験結果)	11	8	46	32	
C (AgInTe ₂) α Bi ₂	Si ₃ N ₄ (2000)	9	7	49	40	
D (AgInTe ₂) α Bi ₂	- 上記結果	8	6	49	45	
E (AgInTe ₂) α Bi ₂	Si ₃ N ₄ (1000)	8	6	50	45	
F (AgInTe ₂) α Bi ₂	- Tl(試験AI(500))	8	5	43	8	

* AとFは比較例

- 16 -

表-4 オーバーライト性能

記録層 (膜厚1000Å)	耐熱保護層、 反射層 (Å)	初期		10 ⁵ 回くり返し後	
		P_w (mW)	P_x (mW)	C/N(dB)	消去比(-dB)
B 18/8		45	35	40	27
C 12/8		46	38	42	33
D 11/7		47	39	45	33
E 10/6		48	42	45	37
F 9/5		48	41	45	37

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の効果を要約すると下記のとおりである。

- (1) 記録・消去時に要求される加熱温度が低い。
- 又、本発明の材料は光吸収率が高いためレーザー光の吸収時の記録層加熱界温効率も高い。以上の理由により、必要レーザーパワーを低くすることができる。
- 即ち記録・消去感度が大幅に向上する。
- (2) 必要レーザーパワーを低くできるため、市販の安い、安定した半導体レーザーを使用できる。
- (3) レーザー照射部の温度を低く抑えることが

- 18 -

可能なため、熱損傷による特性劣化を低減できる。

(4) オーバーライト時の消去比を飛躍的に高くできる。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松秀岳
代理人 弁理士 堀 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成10年(1998)7月28日

【公開番号】特開平3-240590

【公開日】平成3年(1991)10月25日

【年通号数】公開特許公報3-2406

【出願番号】特願平2-37466

【国際特許分類第6版】

B41M 5/26

G11B 7/24 511

【F1】

B41M 5/26 X

G11B 7/24 511

特許補正書 (自発)

(別紙)

(1) 特許請求の範囲を下記のとおりに補正する。

(2) 特許請求の範囲

(1) 基板上に設けられた記録層の主成分が下記一般式で表され、かつ記録層中の存在状態が XYZ₂相とM相との混相であることを特徴とする情報記録媒体。

一般式

(XYZ₂)_{1-x}M_xXYZ₂は周期表のIb-VIb-VIIb、あるいはIIb-Vb-VIbで表されるカルコバイト型化合物。MはXYZ₂がIb-VIb-VIIbのときにS_b及び/又はB_bであり、XYZ₂がIIb-Vb-VIbのときにはS_e、Teのどちらかはるかに存在する元素。

0.30≤a≤0.92

(1) XYZ₂がAgInTe₂であり、MがS_b又はB_bであることを特徴とする請求項(1)記載の情報記録媒体。」

(2) 本願書第4頁第5行の「…ではない。消失比」を「…ではない。持去比」

(3) 図第7頁第1行の「(AgInTe₂)」と「(XYZ₂)」に改正する。

(4) 図第1-3頁第15行前の「nm、」と「BG/mm」との間に「度量」を挿入する。

(5) 図第1-4頁第5行の「m W」および第11行の「m W」

特許書
平成10年7月28日

を「mW」に修正する。

(6) 図第15頁下の表1の最右列の下から3段目の「50」を「52」に、下から2段目の「50」を「53」に修正する。

(7) 同、第16頁上の表2の左から4列目の中から2段目と最下段の「48」をそれぞれ「50」に修正し、最右列の下から2段目の「44」を「46」に修正し、同列最下段の「41」と「45」に修正する。